

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

à la FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

le titre de Docteur de l'Université de Bordeaux (*mention sciences*)

PAR

M. ALI SADJADI

Ingénieur agricole

Diplômé d'Etat de l'Ecole Nationale d'Agriculture de Rennes

PREMIÈRE THÈSE :

Recherches sur les Matières pectiques dans le Vin

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 7 Juillet 1936 devant le Jury d'examen

MM. L. GENEVOIS... *Président.*

R. TRUCHET ... }

G. BRUS }

Examineurs.



BORDEAUX

IMPRIMERIE BRUSAU FRÈRES

143, Rue d'Arès

1936



Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

à la FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

le titre de Docteur de l'Université de Bordeaux (*mention sciences*)

PAR

M. ALI SADJADI

Ingénieur agricole

Diplômé d'Etat de l'Ecole Nationale d'Agriculture de Rennes

PREMIÈRE THÈSE :

Recherches sur les Matières pectiques dans le Vin

DEUXIÈME THÈSE :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le

1936 devant le Jury d'examen

MM. L. GENEVOIS... *Président.*

R. TRUCHET ... }
G. BRUS } *Examineurs.*



BORDEAUX

IMPRIMERIE BRUSAU FRÈRES

143, Rue d'Arès

1936

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

MM.

Doyen	CHAINE	Anatomie comparée et embryogénie.
Doyens honoraires. {	PADE	Recteur honoraire de l'Académie d'Aix.
	PICART	Astronomie.
	DUPONT	Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.
Professeurs honoraires	BENARD	
	SAUVAGEAU	
	BOUNHIOL	
	DEVAUX	
	RICHARD	
	DUPONT	
Professeurs	PICART	Astronomie.
	GUINCHANT ...	Physique générale.
	CHAINE	Anatomie comparée et embryogénie.
	TROUSSET	Mécanique rationnelle.
	MERCIER	Physique expérimentale.
	FEYTAUD	Zoologie et physiologie animale.
	DAGUIN	Géologie et minéralogie.
	DAURE	Physique.
	DANGEARD	Botanique.
	GENEVOIS	Physiologie végétale et chimie biologique.
	MILLOUX	Calcul infinitésimal et analyse supérieure.
	TRUCHET	Chimie organique.
	N... ..	Chimie minérale et chimie physique.
Chargé du service d'une chaire	QUELET	
Maître de conférence honoraire	MANVILLE	
Maîtres de conférences	AVEL	Zoologie.
	BRUS	Chimie.
	CHOUARD	Botanique.
Maître de conférence adjoint	ARRIVAUT	
Secrétaire	ARTIGUELONG	



A MES PARENTS

Hommage de gratitude filiale.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR GENEVOIS
PROFESSEUR DE CHIMIE BIOLOGIQUE ET DE PHYSIOLOGIE
VÉGÉTALE

En témoignage de respectueux remerciements.

PREMIÈRE THÈSE

**Recherches sur les matières pectiques
dans le vin**

Recherche sur les Matières Pectiques dans le Vin

PREFACE

Avant d'aborder le sujet de notre thèse, nous tenons à exprimer ici, notre profonde et respectueuse gratitude à tous ceux qui ont facilité notre tâche.

Nous prions notre maître, Monsieur le Professeur Genevois, qui nous a inlassablement guidé de ses conseils, de bien vouloir croire à nos respectueux remerciements pour l'aimable accueil qu'il nous a réservé dans son laboratoire et pour l'aide si précieuse qu'il nous a accordée dans la réalisation de ce travail.

I

RECHERCHES SUR LES MATIERES PECTIQUES DANS LE VIN

Il est remarquable que les nombreux auteurs qui ont voulu étudier la constitution des pectines aient tous employé comme matière première, des extraits de pomme ou de betterave. Très riches en substances pectiques, ces matériaux fournissaient une source abondante de produit pour les expériences d'identification.

Si les travaux de Müntz et Lainé, Fellenberg, Semichon et Flanzy ont attiré l'attention sur la présence possible de substances pectiques dans les vins, il n'en reste pas moins que l'on ignore encore si ces substances sont les mêmes que celles qui ont été décrites par Ehrlich et Schubert dans les jus de betterave. On ignore également si les variations de cette substance peuvent, comme le croient ces auteurs, présenter une corrélation avec les qualités gustatives des vins. Bien mieux, l'ordre de grandeur même des variations nous est à peu près inconnu.

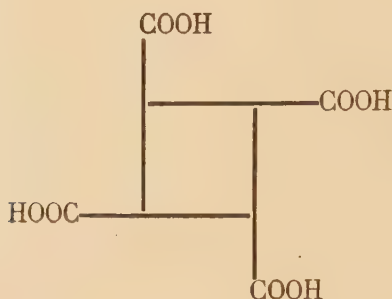
C'est cette étude que nous avons voulu ébaucher ici.

Les difficultés sont grandes : du fait d'abord de la variété des produits constituant le vin et qu'il s'agit d'éliminer de façon aussi complète que possible, pour arriver à

des produits suffisamment purs sur lesquels porteront les dosages fonctionnels.

Ensuite, parce que ce que l'on dénomme d'une façon un peu simple substances pectiques, représente en fait un mélange fort complexe comprenant au moins et en dehors de divers pentosanes :

1° Un acide tétragalacturonique formé par l'assemblage de quatre groupements d'acides uroniques simples, assemblés par l'intermédiaire de leurs fonctions aldéhydiques et que l'on peut représenter schématiquement de la façon suivante :



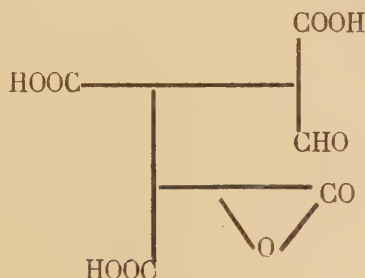
Dans ce schéma, il faudrait admettre que, à l'état naturel au moins, deux des groupes acides sont estérifiés par de l'alcool méthylique. Ce serait peut-être là d'ailleurs qu'il faudrait voir l'origine, dans les vins, d'une partie de cet alcool dont la présence a été signalée, notamment par Fellenberg et Lainé. Les deux autres groupements acides seraient salifiés par du calcium et du magnésium.

Cet acide tétragalacturonique est un corps évidemment peu stable qu'une hydrolyse peut aisément décomposer. Nous trouverons donc à ses côtés les produits de cette hydrolyse.

2° Un acide digalacturonique.

3° Un acide monogalacturonique provenant de l'hydrolyse complète.

4° Enfin, il ne faut pas oublier que la dissimulation facile de la fonction acide sous la forme lactone, permet de concevoir d'autres produits de transformation, par exemple l'acide pectolactonique provenant de la rupture d'une seule des quatre liaisons glucosidiques du noyau uronique.



Il est permis de croire que les moûts contiennent au moins de l'acide tétragalacturonique provenant du bris des membranes cellulaires. Que se passe-t-il ensuite pendant la fermentation ? Deux faits sont importants à signaler :

La présence d'alcool méthylique semble laisser croire qu'il y a eu hydrolyse au moins partielle de l'ester originel, peut-être rupture de l'anneau tétragalacturonique.

Mais la présence d'alcool méthylique peut aussi bien s'expliquer par l'intervention des levures. On sait en effet, depuis les travaux de Normann, que celles-ci s'attaquent parfaitement aux composés uroniques. Si cette attaque a lieu, il est évident que nous ne pourrions retrouver dans les vins que des quantités très faibles d'acide pectique.

La méthode indiquée par Semichon et Flanzy, méthode qui paraît être surtout théorique, et dont il n'a pas été publié de résultats expérimentaux, nous a parue en principe devoir être modifiée. Il semble intéressant de localiser

les substances pectiques dans un précipité qui paraît pouvoir être obtenu de deux façons différentes :

1° En milieu alcalin. On sait en effet que les sels alcalino-terreux de divers acides uroniques sont insolubles à pH 7 dans de l'alcool à 80°.

Il est clair qu'on ne peut espérer ainsi obtenir ces acides ou leurs sels à l'état de pureté; les tartrates et les sucres, entre autres substances, étant également insolubles dans ces conditions. Mais il est permis de croire à une possibilité de purifier ce premier produit qui comprendra évidemment *toutes* les formes de condensation de l'acide uronique primitif.

2° En milieu acide, par addition d'alcool. Mais ici on ne peut rien affirmer *a priori*, vu le poids moléculaire de ces substances. Tout doit dépendre du pH du milieu. On peut simplement supposer que les gommés, mot un peu vague qui désigne des substances fort mal ou pas connues seront entraînées dans le précipité. Ici encore il sera sans doute nécessaire de purifier le précipité obtenu. Tout au moins, et ceci sera vrai aussi de la précipitation en milieu alcalin, on pourra par plusieurs analyses portant sur les fonctions acide et aldéhyde, procéder à une série de recoupements qui nous permettront de connaître la quantité d'acides uroniques existante dans le précipité initial ou le poids moléculaire de ces substances.

Ces considérations ont été à la base de nos recherches; nous les exposerons ici dans l'ordre suivant :

a) Etude et analyse des précipités obtenus en milieu alcalin;

b) Etude de la précipitation en milieu acide;

c) Etude des liquides provenant de la précipitation précédente;

d) Conclusions.

NATURE DU VIN ETUDIÉ

Le vin étudié dans la plupart des expériences a été un vin rouge : la vinification en rouge comporte une longue macération du liquide de fermentation au contact des baies de raisin, il a donc des chances d'être plus riche en pectines que le vin blanc issu de la fermentation d'un jus de raisin pressé; d'autre part, le vin rouge contient beaucoup moins de sulfites et de sulfates que le vin blanc; ces avantages sont d'ailleurs compensés par un assez grave inconvénient : la matière colorante du vin rouge précipite très aisément et rend pénible la purification des précipités. Pour ces raisons, les expériences ont porté aussi sur des vins blancs.

Le vin choisi était un vin du bas-Médoc, acheté chez un propriétaire d'Ordonnac, transporté et mis en cave sous une stricte surveillance; le vin étudié était donc aussi naturel que possible. Ce vin appartenait à la récolte de 1934, qui fut une bonne récolte; il fut mis en barriques en janvier 1935, mis en bouteilles en mars 1935; les échantillons étudiés provenaient toujours de bouteilles récemment débouchées; le vin était donc dans l'état où il se trouve normalement au moment de la consommation.

a) **ETUDE DES PRECIPITES OBTENUS EN MILIEU
ALCALIN**

L'addition de magnésie à du vin effectuée, soit directement, soit après une concentration préalable de ce dernier, produit un précipité abondant dès que la teneur alcoolique du milieu atteint 12 % en volume. Le précipité obtenu est constitué essentiellement par du tartrate ainsi que nous nous en sommes assurés aisément. Mais on constate également la précipitation concomitante des tannins et des matières colorantes. Par des additions successives d'alcool au liquide filtré, on obtient de nouvelles précipitations, et ce que nous savons des acides uroniques nous permet de localiser ces corps dans les dernières fractions obtenues avec de l'alcool à 80°. On trouvera dans les tableaux 1 et 2 les résultats obtenus.

Malheureusement, la précipitation des tartrates, des sucres, des matières colorantes, s'échelonne dans les diverses fractions et même dans les derniers précipités; on se trouve en présence de substances visqueuses très colorées, très difficiles à recueillir et à dessécher.

Par ailleurs, ces derniers précipités, les seuls susceptibles de nous intéresser, ne semblent pas pouvoir être purifiés. Nous avons essayé de les traiter par des redissolutions et précipitations successives, et ceci sans aucun succès. L'as-

TABEAU 1

VIN CONCENTRÉ, NON ALCALINISÉ, NI ACIDULÉ

Précipitation à 80 % d'alcool

Volume de vin en cc.	Alcool en cc.	Poids du précipité en g.	Poids du précipité par litre en g.
20	81	0,079	3,95
20	80	0,075	3,75
20	80	0,077	3,85

TABEAU 2

VIN ALCALINISÉ et CONCENTRÉ AU CINQUIÈME

DE SON VOLUME

(Excès de $Mg(OH)_2$)

Précipitation à 80 % d'alcool

Volume du vin en cc.	Première précipitation avec 12 cc. alcool en g.	Deuxième précipitation à 80 % alcool en g.	1 ^{re} + 2 ^e pour 1 litre de vin en g.
50	0,259	0,321	11,60
50	0,275	0,327	12,04
50	0,278	0,346	12,48

pect extérieur du précipité, aussi bien d'ailleurs que son poids, ne varie pas d'une façon sensible après trois redissolutions et précipitations.

Ces précipités fournissent par calcination une quantité importante des cendres, de 15 à 18 % de leur poids environ. L'alcalinité de ces cendres nous a donné des résultats très variables, de l'ordre de 4 milliéquivalents par gramme de précipité. Il nous a paru, qu'en dehors des éléments organiques, et surtout des tartrates, des éléments minéraux du vin sont entraînés par ces précipités.. Nous avons mis en évidence de petites quantités de sulfates et de phosphates.

Nous avons pensé alors pouvoir purifier ce précipité par redissolution dans une solution d'acide chlorhydrique normal, suivie d'une reprécipitation par l'alcool. 133 mg. de précipité redissous dans 5 cm³ d'acide chlorhydrique normal et précipités par l'alcool, fournissent bien un corps exempt de la plupart des matières étrangères signalées plus haut. Mais le poids de ce précipité purifié n'est plus que de 23 mg. On verra plus loin que c'est là précisément la quantité que l'on obtient par précipitation directe en milieu acide. Dès lors il ne nous a pas paru intéressant de poursuivre l'étude des précipités en milieu alcalin, leurs produits de purification pouvant être obtenus directement ainsi qu'on va le voir.

b) PRECIPITATION EN MILIEU ACIDE

Nous avons pensé opérer d'abord directement sur le vin neutralisé. Dans une série d'expériences portant chacune sur 100 cc. de vin rouge, nous avons effectué la précipitation par l'alcool après concentration du volume à 20 cc. Une addition de 10 cc. d'alcool donne un précipité abondant lent à se former, qui, au bout de 24 heures, a été séparé par centrifugation, séché à l'étuve et pesé. On trouvera dans le tableau 3 les données expérimentales.

TABLEAU 3

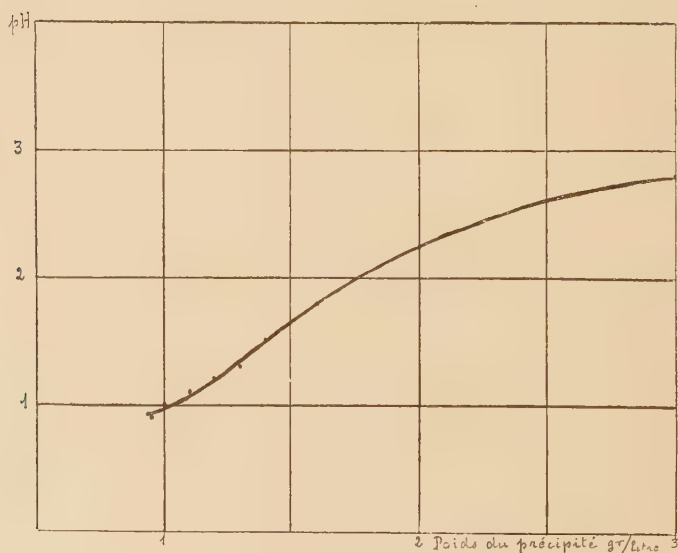
VIN NEUTRALISÉ EXACTEMENT PAR $\text{Mg}(\text{OH})_2$
ET CONCENTRÉ AU CINQUIÈME

Précipitation à 80 % d'alcool

Volume de vin en cc.	Précipitation à 80 % alcool en g.	Poids précipité par litre en g.
50	0,621	12,42
50	0,629	12,58
50	0,614	12,28

L'étude de ce précipité nous a montré des cristaux très abondants de bitartrate, qui apparaissent lentement au fur et à mesure des opérations. Ceci n'a rien de surprenant, car nous savons que le vin est à peu près saturé en bitartrate. Par ailleurs, le précipité obtenu est extrêmement coloré et contient la presque totalité des matières colorantes du vin. Par redissolution et reprécipitations successives il ne nous a été possible d'arriver à éliminer convenablement ni les bitartrates ni les matières colorantes.

On sait que les bitartrates précipitent intégralement dans les milieux de pH égal à 3,6. Il nous a paru dès lors intéressant de savoir ce qui se passait en faisant varier le pH du milieu. On trouvera dans les tableaux 4 et la courbe 1 les résultats des expériences faites entre pH 3,6 et 1.



Courbe de précipitation en fonction de pH

TABEAU 4

VIN NON CONCENTRÉ

Précipitation dans le milieu porté à 80° par l'alcool absolu,
en fonction du pH

Volume de vin en cc.	Acide chlorhy- drique N en cc.	pH	Poids de précipité en g.	Poids de précipité p. 1 litre de vin en g.
20	0,5	2,8	0,062	3,05
20	1	2,5	0,036	1,8
20	1,5	1,8	0,032	1,6
20	2	1,5	0,028	1,4
20	2,5	1,3	0,026	1,3
20	3	1,2	0,024	1,2
20	3,5	1,1	0,022	1,1
20	4	1	0,020	1
20	5	0,9	0,018	0,9

Le poids du précipité obtenu diminue régulièrement avec le pH, pour devenir sensiblement constant pour des pH voisins de l'unité. Par ailleurs, des expériences différentes effectuées à des pH identiques mesurés avec précision par la méthode électrométrique, fournissent des poids de précipités rigoureusement identiques. Cette constance de poids

jointe au fait que le précipité ne contient plus de matières colorantes ni évidemment de bitartrate, permet de considérer le produit obtenu comme constituant un bon matériel d'étude pour les dosages ultérieurs.

Il pourrait paraître intéressant d'effectuer la précipitation par l'alcool, non sur le vin lui-même, mais après concentration de celui-ci. Comme dans cette concentration, on risque par hydrolyse de modifier la nature des produits existants, nous avons réduit le volume par évaporation à la température ordinaire dans le vide.

Dans ces conditions, la quantité de substance finale obtenue est beaucoup plus importante. Voici, par exemple, le résultat des expériences faites sur un même vin, précipité par l'alcool à 80° à pH 1, traité, le premier directement, le deuxième après concentration au dixième de son volume.

TABLEAU 5

ERREUR APPORTEE PAR LA CONCENTRATION DU VIN
au 1/10°, la précipitation étant faite par de l'alcool à 80°

	Poids du précipité g. p. litre	
	1	2
Vin traité directement	0,800	0,800
Vin concentré	1,300	1,400

La durée de la précipitation influe notablement d'ailleurs sur les produits obtenus. La variation est de 1 à 2,5 pour une variation de durée de 1 à 8.

TABEAU 6

VIN CONCENTRÉ ET ACIDULÉ, pH INFÉRIEUR A 1
 Erreur apportée par la précipitation de la matière colorante
 et sa transformation lente en produits insolubles.

Volume du vin en cc.	Réduit sous vide à	Durée de précipitation	Poids de précipité en g. litre	Couleur du précipité
100	10	12 h.	1,0	rose
100	10	20	1,19	rose
100	10	24	1,38	rose foncé
100	25	15	1,0	rose
100	10	24	1,37	rose foncé
100	10	4 jours	2,5	noir

Nous croyons, et la coloration des précipités obtenus dans le second cas le démontre, que la concentration, bien qu'effectuée à une température d'environ 30°, suffit à modifier profondément certains constituants du vin du groupe des tannins et des matières colorantes amenant ainsi, soit leur précipitation directe, soit peut-être leur adsorption par les matières pectiques.

La concentration préalable est donc à éviter, nous avons opéré par la suite directement sur le vin après l'avoir amené à pH 1 par addition d'acide chlorhydrique pur.

Dans ces conditions, le poids du précipité obtenu est

remarquablement constant; par ailleurs, pour une précipitation d'une durée de 24 heures, on ne constate aucune coloration du précipité.

TABLEAU 7

VIN NON CONCENTRÉ, ACIDULÉ, pH INFÉRIEUR A 1
Erreur apportée par la précipitation de la matière colorante.

Volume du vin en cc.	Durée de précipitation	Poids du précipité en g./litre	Couleur du précipité
100	24 h.	0,75	blanc
100	30	0,78	rose pâle
100	24	0,73	blanc
100	20	0,70	blanc
200	24	0,72	blanc
200	24	0,70	blanc
200	26	0,75	rose très pâle

La substance précipitée en milieu acide se présente sous l'aspect d'un corps blanc, très soluble dans l'eau si la dissolution est effectuée sur un précipité frais. La solution obtenue ainsi n'est jamais absolument limpide, mais présente un louche léger que la filtration ni la centrifugation ne peuvent faire disparaître.

Si l'on dessèche le précipité à basse température vers

50-60°, on constate que la solubilité n'est plus entière: 10 % du produit initial restant insoluble. Il est visible que le produit est très facilement hydrolysable ou décomposable. Peut-être se trouve-t-on déjà devant une lactone du genre de l'acide pecto-lactonique signalé par Ehrlich.

Le corps ayant au moins une fonction acide ainsi que nous l'avons trouvé par un essai rapide, nous avons essayé de préparer des sels dans le but d'arriver à une purification.

1° *Sel de cuivre*. — Par action de l'acétate de cuivre, il se forme lentement, en milieu alcoolique, un précipité verdâtre qui a été isolé et analysé. Par calcination, on transforme ce sel en oxyde cuivrique.

100 mg. de substance nous ont fourni 310 mg. d'un produit contenant 184 mg. de CuO. La grande quantité de cuivre combinée ne peut guère s'expliquer que par la présence d'un complexe.

2° *Sel de plomb*. — Par précipitation par l'acétate de plomb basique, on obtient une substance également très riche en plomb, ainsi que l'indique l'expérience suivante :

88 mg. de substance ont donné un précipité pesant 100 mg. de plomb.

Ici encore il semble que le corps obtenu est un complexe. Nous avons donc renoncé à purifier la substance initiale par formation d'un sel.

Dosage de la fonction acide.

La substance desséchée et pesée est dissoute dans un léger excès de KOH. Le dosage de l'alcalinité restante nous fixe :

a) à froid sur le nombre des fonctions acides libres du corps;

b) à chaud sur la totalité des fonctions acides libres ou estérifiées.

Fait intéressant, les chiffres obtenus sont les mêmes dans les deux cas. Nous n'avons donc pas affaire à un ester. Peut-être, cependant, faut-il admettre que celui-ci est hydrolysé pendant la dessiccation du précipité, mais il n'en est rien, et si on fait l'expérience sur un produit initial frais, on retrouve encore le même chiffre. Nous avons rassemblé les résultats dans le tableau 8.

TABLEAU 8

POIDS MOLECULAIRE APPARENT DU CORPS PRECIPITÉ
DANS L'ALCOOL A 80° A PARTIR DU VIN
NON CONCENTRÉ, A pH 2
en supposant une fonction acide par molécule.

Poids du corps dissous en mg.	KOH N/20 consommée	KOH N/20 consommée pour 100 mg. du corps	Poids moléculaire de l'acide
62	7	11,29	177
90	10	11,1	180
111	12	10,9	183
138	16	11,5	172,5
132	14,5	11	181
290	32,5	11,2	179

Poids moléculaire d'un acide diuronique :
 $(C^5H^9O^5CO^2H)^2 - H^2O = 185$

Les chiffres ainsi obtenus conduisent à un poids moléculaire voisin de 180 pour une fonction acide, ce qui s'accorde avec la formule d'un acide uronique.

Dosage de la fonction aldéhyde.

1° *Action de la liqueur de Fehling.* — A froid, au bout, de quelques minutes, on observe la formation d'un précipité blanc bleuâtre qui se transforme lentement à chaud en oxydure de cuivre. Cette dernière transformation n'est complète qu'après un temps assez long, d'environ 1 heure à 1 heure 1/2.

La pesée du précipité de Cu_2O après dessiccation et transformation en oxyde noir CuO nous a donné des chiffres très variables.

TABLEAU 9

POUVOIR REDUCTEUR VIS-A-VIS DE LA LIQUEUR
de FEHLING DU PRÉCIPITÉ OBTENU
DANS L'ALCOOL A 80° A PARTIR DU VIN
NON CONCENTRÉ (pH=1)

Poids du corps dissous en mg.	Quantité de CuO en mg.	Quantité de CuO p. 100 mg. du corps
25	45	180
3,5	19	542
100	350	350

Nous avons voulu procéder à une comparaison avec un échantillon d'acide monogalacturonique obligeamment remis par M. le Professeur Neuberg. 100 mg. de cet acide donnent dans les mêmes conditions un précipité dont l'aspect est à peu près identique, mais qui fournit 350 mg. d'oxyde cuivrique. Peut-être faut-il voir dans cette expérience la preuve de l'association dans la substance de plusieurs molécules d'acide. L'acide initial dont les fonctions aldéhydes sont dissimulées serait partiellement décomposé, l'ouverture de l'anneau faisant apparaître une fonction aldéhyde.

2° *Action de l'iode.* — Ici, contrairement à ce qui se passe avec la liqueur de Fehling, on obtient des chiffres très concordants dans toutes les expériences.

La technique adoptée est celle qui est couramment employée. On fait réagir la liqueur d'iode N/10 sur une solution aqueuse de la substance alcalinisée par 10 cc. de potasse N. Après quelques minutes de contact, on revient en milieu acide par addition de 11 cc. d'acide sulfurique normal et on dose l'iode non employé par l'hyposulfite de soude N/10.

Les chiffres obtenus ont subi bien entendu une correction apportée par un témoin fait dans les mêmes conditions, mais ne contenant pas de substance. Voici quelques-uns des résultats ainsi obtenus :

TABLEAU 10

DOSAGE DE LA FONCTION ALDEHYDE PAR L'IODE
EN MILIEU ALCALIN

Poids de précipité dissous en mg.	Iode N/10 consommé en cc.	Iode N/10 pour 100 m. de produit en cc.	Molécules d'aldéhyde pour 100 mg.
5	0,4	8	0,4
8	0,6	7,5	0,375
111	8	7,2	0,36
120	9	7,49	0,3.745
147	11	7,48	0,374
Moyenne			0,314

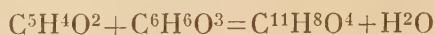
Le poids moléculaire du corps calculé d'après ces données est voisin de 320.

Malheureusement, il est difficile de conclure. Il se peut en effet, que le précipité étudié entraîne avec lui de très faible quantités de matière du groupe des colorants, ce qui amènerait une consommation d'iode très forte.

3° *Action de l'acide chlorhydrique concentré.* — On sait, depuis les travaux de Kraemer et Tollens, que l'acide chlorhydrique concentré réagit sur les corps comportant une fonction aldéhyde et plusieurs fonctions alcool, en donnant naissance à du furfurol qui peut être dosé ensuite.

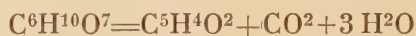
Une quantité connue de substance placée dans un ballon

à distiller est décomposé à l'ébullition par l'acide chlorhydrique de densité 1,06. Le furfurol est entraîné lentement par la vapeur d'eau. Le distillat recueilli est additionné d'une solution de phloroglucine qui se combine, molécule à molécule, au furfurol, pour donner un phloroglucide selon l'équation :



Le phloroglucide obtenu est recueilli, séché et pesé.

Théoriquement, une molécule d'acide uronique doit donner 1 molécule de furfurol :



Pratiquement, la décarboxylation est toujours très incomplète et le rendement est variable avec le poids de substance traitée, aussi les nombreux auteurs qui ont appliqué la méthode à l'analyse des divers pentoses ont-ils dû dresser des tables dans chaque cas particulier.

Nous avons donc procédé à des expériences comparatives avec de l'acide galacturonique pur. On trouvera les résultats expérimentaux dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU 11

DOSAGE PAR FORMATION DE FURFUROL,
A PARTIR DU PRECIPITÉ OBTENU DANS L'ALCOOL A 80°
A PARTIR DU VIN NON CONCENTRÉ (pH =1.)

Poids de précipité dissous	Phloroglucide en mg.	Phloroglucide pour 100 mg. de produit
58,5	9	15,38
92	14	15,21
100	16	16
112	17	15,17
115	18	15,65
125	18,5	14,8
Moyenne		15,3

On voit que l'acide uronique ne fournit en réalité que le quart du poids théorique de phloroglucide.

En prenant la quantité ainsi obtenue comme base de calcul, il est facile de calculer le poids moléculaire de la substance étudiée. On trouve ainsi un chiffre voisin de 197.

Dosage de la fonction acide par décarboxylation.

On sait en quoi consiste la méthode imaginée par Lefèvre. Par action de l'acide chlorhydrique concentré sur la substance étudiée, on provoque la rupture de la fonction acide avec départ du gaz carbonique. Celui-ci est dosé par un procédé quelconque.

L'appareil consiste en un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant, ballon dans lequel on place la substance et un grand excès d'acide chlorhydrique de densité 1,06. Les gaz dégagés, entraînés par un courant d'air, débarrassé de CO_2 , que l'on fait passer dans le ballon, se débarrassent en presque totalité de l'acide chlorhydrique entraîné dans le réfrigérant ascendant et se rendent ensuite dans trois flacons laveurs. Le premier renferme de l'eau destinée à arrêter les dernières traces d'acide chlorhydrique, les deux autres renferment une solution aqueuse de baryte.

On peut doser de plusieurs manières le carbonate de baryum obtenu. Nous avons préféré nous adresser à la méthode pondérale.

Nous avons pu procéder à deux expériences portant chacune sur 100 mg. de substance. Chacune d'elles a fourni un poids de carbonate de baryum de 61,9 mg. Or, la molécule d'acide galacturonique représente un poids de 197 mg. de carbonate de baryum. Pour une fonction acide dans la molécule, les chiffres obtenus donneraient donc un poids moléculaire de 317. Ce chiffre peut s'expliquer, croyons-nous, par le fait qu'il ne nous a été possible d'opérer que sur des quantités de substance extrêmement faibles, vingt fois plus faibles que les quantités employées normalement pour effectuer ce dosage.

Essai de précipitation fractionnée

Les résultats relatés, ci-dessus ne nous ont pas donné ainsi qu'on la vu, des nombres concordants pour le poids moléculaire de la substance précipitée par l'alcool en milieu acide.

Nous avons pensé obtenir de meilleur résultats en procédant à une précipitation fractionnée. L'opération a été conduite de la façon suivante : à du vin concentré et acidulé par de l'acide chlorhydrique de manière à amener son pH à 1, on ajoute de l'alcool par petites fractions en isolant chaque fois les précipités obtenus.

Nous avons pu constater que les différents précipités recueillis à des titres alcooliques variant de 60 à 80, sont tous souillés par la précipitation des substances minérales contenues dans les vins, notamment par les sulfates.

L'essai de fractionnement effectué sur un vin concentré ne peut donc donner aucun résultat. Quant à opérer directement sur le vin, il ne fallait pas y songer étant donnée la faible quantité de précipité obtenu.

c) RECHERCHE DE LA PRESENCE D'AUTRES ACIDES URONQUES DANS LES VINS

La précipitation en milieu acide nous a montré la présence de $\approx 0,7$ g. d'acide uronique par litre de vin. Mais toutes les substances uroniques existantes dans les vins précipitent-elles dans ces conditions ? Il était nécessaire d'étudier dans ce but le liquide résiduaire provenant de la précipitation primitive.

Ce liquide, qui contient encore tous les éléments du vin ne peut servir directement. Il est nécessaire de le débarrasser au moins pour la plus grande partie, des substances gênantes, surtout des tartrates et des sulfates. Après plusieurs tentatives, nous avons adopté la technique suivante :

Le vin additionné d'acide chlorhydrique de manière à l'amener à pH 1, est précipité par l'alcool. Après un repos de 24 heures, et élimination du premier précipité, on ramène le pH du liquide à 3,6 par addition de petites fractions d'une solution d'acétate de potasse 5 N.

Après vérification du pH par la méthode électro métrique, le liquide contenant 80 % d'alcool est mis à la glacière. Au bout de 24 heures, on sépare le précipité de bitartrate qui s'est formé.

Puis, on élimine les sulfates par addition de 10 cm³ de chlorure de calcium 2,5 N. Le liquide étant encore acide,

les sulfates seuls précipitent. Ici encore, un repos de 24 heures à la glacière est nécessaire pour leur élimination.

Les sulfates étant séparés, rien ne s'oppose plus à ce que l'on recherche dans le liquide la présence des acides uroniques et spécialement de l'acide monogalacturonique, qui n'a pas été précipité par l'alcool en milieu acide. Le caractère essentiel de cet acide est de donner un sel de calcium insoluble dans l'alcool à 80°.

Nous avons donc ramené le pH du milieu à la neutralité et ajouté assez d'alcool pour ramener le degré alcoolique à 80°. Dans ces conditions, même après un séjour de 24 heures à la glacière, il n'apparaît aucun précipité.

Nous avons répété pour vérification la même expérience avec le même vin additionné d'acide monogalacturonique et nous avons pu nous assurer, dans les mêmes conditions expérimentales, que sa précipitation s'effectue correctement à l'état de sel de calcium.

ESSAI DE PRECIPITATION PAR L'ALCOOL DES VINS BLANCS ET DES MOÛTS

Nous avons essayé de répéter ces mêmes expériences sur des vins blancs de la Gironde et sur un moût préparé au laboratoire en 1935 avec des raisins blancs. Par addition d'alcool à ces liquides amenés à pH 1 par de l'acide chlorhydrique, on obtient des précipités plus abondants que dans le cas des vins rouges. Pour 100 cc. de vin additionnés de 60 % d'alcool, on obtient :

Vin rouge	60 mg.
Vin blanc	100 mg.
Moût	150 mg.

mais nous n'avons fait aucun dosage sur ces derniers précipités. Ils contiennent en effet des quantités importantes de sucre qui fausseraient les déterminations.

CONCLUSIONS

Nous avons recherché dans les vins rouges la présence des divers acides uroniques.

1. — En précipitant par l'alcool le vin amené à un pH voisin de l'unité, nous avons étudié le précipité obtenu qui paraît être un produit pur. Les divers dosages portant sur les fonctions acides et sur la fonction aldéhyde confirment sa nature d'acide uronique.

Ces corps se trouvent dans un vin rouge du Médoc, à la dose d'environ 0,7 g. par litre.

L'action des alcalis sur ce produit montre qu'il ne s'agit pas d'un ester. Ce dernier existe vraisemblablement dans les moûts et est hydrolysé pendant la fermentation.

2. — Après élimination de ces produits, nous avons cherché à caractériser dans les vins d'autres substances uroniques, et notamment l'acide monogalacturonique, en nous basant sur l'insolubilité de leurs sels de chaux dans l'alcool à 80°. Nous n'avons pu retrouver aucun autre produit présentant ce caractère. L'acide uronique présent dans le vin semble donc être entièrement localisé dans la fraction précipitable par l'alcool en milieu acide.

BIBLIOGRAPHIE

- BOURQUELOT et HERISOEY. — *J. Pharm. et Chim.* **7**, 473, 1898; *ibid.* **8**, 145, 1899.
- EHRlich et SCHUBERT. — *Berichte der D. Ch., G.*, **62**, 1974-2027, 1929.
- FELLENBERG. — *Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchungen Bern*, **3**, 313, 1912; *ibid.* **4**, 122-146, 1913; *ibid.* **5**, 172-225, 1914; *ibid.* **7**, 42, 1916.
- FLANZY. — *C. R. Acad. Sc.* **198**, 2020, 1934.
- FRÉMY. — *Encycl. Chim. Chim. Biologique et Chimie Physiol.* **9**, 25-56, 1833, 2^e section : Chimie des végétaux.
- MÜNTZ. — *Moniteur scientifique de Quesneville*, **20**, 221, 1906.
- NORMANN. — *Ann. of. Applied biology*, **21**, 430, 1934.
- REIF. — *Z. untersuchung der Lebensmittel*, **51**, 262, 1926.
- SEMICHON et FLANZY. — *C. R. Acad. Sc.*, **183**, 394, 1926; *Chimie et Industrie*, **17**, 25, 1927; *Annales des falsifications et des fraudes*, **20**, N° 223, 1927.
- WEIWEERS. — *Dissertation. Aix-la-Chapelle*, 1906. *Ueber den Unvergarbaren Zucker un Wein.* (Hun, imprimeur, Luxembourg.)
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ :

Les Travaux récents sur la Chimie de la Cellulose

VU, Bon à imprimer : *Le Président*,
L. GENEVOIS.

VU : *Le Doyen*,
J. CHAINE.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Bordeaux, le 24 Juin 1936.
Le Recteur de l'Académie,
A. TERRACHER.

